



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 197 41 331 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
H 01 M 8/04
H 01 M 8/06

②1 Aktenzeichen: 197 41 331.5
②2 Anmeldetag: 19. 9. 97
④3 Offenlegungstag: 1. 4. 99

DE 197 41 331 A 1

⑦1 Anmelder:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑦2 Erfinder:
Menzer, Reinhard, 52428 Jülich, DE; Höhle, Bernd, Prof. Dr., 52441 Linnich, DE; Peinecke, Volker, Dr., 73730 Esslingen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 1 96 41 143 A1
DE 1 96 36 908 A1
EP 04 15 330 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen bei Brennstoffzellen

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Kühlung, das einen leistungsfähigeren Betrieb einer Brennstoffzelle ermöglicht. Aufgabe der Erfindung ist ferner die Schaffung einer zugehörigen Vorrichtung.

Gelöst wird die Aufgabe, indem die Brennstoffzelle oder Betriebsgase der Brennstoffzelle durch Überführung einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt werden. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt, die dadurch in ein Gas umgewandelt wird.

Zur Durchführung des Verfahrens ist z. B. Brennstoffzelle mit einem Quenchkühler und einer Zuleitung vom Quenchkühler zur Brennstoffzelle vorgesehen, so daß Brennstoff oder Oxidationsmittel vom Quenchkühler über die Zuleitung zur Brennstoffzelle gelangen kann. Im Quenchkühler wird durch Wasser verdampft und so dem Brennstoff oder Oxidationsmittel Wärme entzogen.

Ohne große Druckverluste wird gekühlt und das Oxidationsmittel oder der Brennstoff zugleich erwünscht befeuchtet. Eine Kühlung kann zum Beispiel im Anschluß an eine externe Reformierung erforderlich sein.

BEST AVAILABLE COPY

DE 197 41 331 A 1

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung.

- 5 Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt. Kathode und Anode einer Brennstoffzelle weisen in der Regel eine durchgehende Porosität auf, damit die beiden Betriebsmittel Brennstoff und Oxidationsmittel dem Elektrolyten zugeführt und das Produktwasser abgeführt werden können.

- Es gibt Brennstoffzellen, bei denen protonenleitende Membranen als Elektrolyt eingesetzt und die bei Temperaturen von 80°C betrieben werden. An der Anode einer solchen Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

- 15 Eine Membran einer Brennstoffzelle muß durchgängig befeuchtet sein, um eine hohe Protonenleitfähigkeit und damit eine hohe Leistungsdichte zu ermöglichen. Mit fortschreitendem Austrocknen sinkt die Protonenleitfähigkeit. Trocknet die Membran aus, so schrumpft sie zugleich. Die Permeabilität für Permanentgase nimmt zu, und es treten mechanische Spannungen auf. Beides trägt zu einem möglichen Versagen der Brennstoffzelle bei.

- Es ist bekannt, zur Vermeidung einer Austrocknung Wasserstoff zunächst durch Wasser perlen zu lassen und anschließend der Brennstoffzelle zuzuführen. Nachteilhaft treten dabei Druckverluste und folglich Leistungsverluste auf. Ferner erfordert die Durchführung des Verfahrens einen hohen apparativen Aufwand.

- Es ist bekannt, Methanol als Brennstoff einzusetzen. Methanol wird dann z. B. außerhalb der Brennstoffzelle in einem geeigneten Reaktor – der im folgenden Reformierungsreaktor genannt wird – reformiert und so in ein wasserstoffreiches Synthesegas überführt. Um die Reformierung mit einem optimalen Wirkungsgrad durchzuführen, wird eine solche externe Reformierung bei erhöhten Temperaturen von ca. 300°C durchgeführt. Im Anschluß an die externe Reformierung wird das wasserstoffreiche Synthesegas gereinigt, indem es z. B. durch eine geeignete Membran geleitet wird. Dabei wird der Wasserstoff von Verunreinigungen getrennt. Vor Eintritt in die Brennstoffzelle wird der Wasserstoff auf die vergleichsweise niedrige Betriebstemperatur der Brennstoffzelle gekühlt.

Die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser heizt eine Brennstoffzelle auf. Daher muß diese gleichfalls gekühlt werden.

- 30 Es ist bekannt, mit Hilfe von Kühlmitteln wie Luft oder Wasser zu kühlen.

Eine Brennstoffzelle mit Luft oder Wasser zu kühlen, führt zu Temperaturgradienten in der Brennstoffzelle aufgrund des sich in der Brennstoffzelle unterschiedlich erwärmenden Kühlmittels. Temperaturgradienten innerhalb einer Brennstoffzelle bedeuten, daß diese lokal nicht mit der optimalen Betriebstemperatur und folglich nicht mit dem optimalen Wirkungsgrad betrieben wird. Wird die Brennstoffzelle lokal überhitzt, so droht eine lokale Austrocknung der Membran.

- 35 Mit fortschreitendem Austrocknen sinkt die Protonenleitfähigkeit und der elektrochemische Wirkungsgrad. Als Folge davon steigt in diesem Bereich die Wärmeerzeugung und verstärkt den Austrocknungsvorgang.

Zur Vermeidung einer lokalen Überhitzung und damit auch der Austrocknung, werden Kühlmittel mit relativ niedrigen Temperaturen zur Kühlung eingesetzt. Die Wirkung der Kühlmittel beruht auf der Erhöhung der eigenen Temperatur.

- Die Folge ist ein Temperaturprofil in der Zelle, das nur in sehr kleinen Bereichen die optimale Betriebstemperatur zuläßt. Die Betriebstemperatur ist eine Größe, die den (elektrochemischen) Wirkungsgrad der Zelle mitbestimmt.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Kühlung, das einen leistungsfähigeren Betrieb einer Brennstoffzelle ermöglicht. Aufgabe der Erfindung ist ferner die Schaffung einer zugehörigen Vorrichtung. Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den rückbezogenen Ansprüchen.

- 45 Anspruchsgemäß werden die Brennstoffzelle oder Betriebsgase der Brennstoffzelle durch Überführung einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt, die dadurch in ein Gas umgewandelt wird.

So wird z. B. der Brennstoff zunächst durch eine externe Reformierung auf z. B. ca. 300°C erwärmt. Der erwärmte Brennstoff wird anschließend durch Verdampfen von Wasser gekühlt. Als Mittel, mit dem ein Betriebsgas durch Verdampfen einer Flüssigkeit gekühlt wird, kann ein Quenchkühler vorgesehen werden.

- Die bei einer solchen Kühlung auftretenden Druckverluste sind im Vergleich zum eingangs genannten Stand gering. Wird ein extern reformierter Brennstoff vor der Zuführung zur Brennstoffzelle durch Verdampfen von Wasser in einem Quenchkühler gekühlt, so wird der Brennstoff zugleich befeuchtet. So wird nicht nur der Wirkungsgrad bei der Stromerzeugung erhöht, sondern es entfällt ein zusätzlicher apparativer Aufwand für das Befeuchten des Brennstoffes.

- 55 Bei einem weiteren Beispiel wird das Oxidationsmittel zunächst komprimiert und dabei erwärmt. Durch das Komprimieren des Oxidationsmittels, üblicherweise Luft, entstehen in der Brennstoffzelle auf der Kathodenseite erhöhte Drücke. Ein erhöhter, auf der Kathodenseite herrschender Druck ist erwünscht, da hierdurch der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gesteigert wird. Durch einen höheren Kathodendruck wird in der Brennstoffzelle entstehendes Produktwasser aus dem Kathodenraum in die Membran zurückgedrängt. So wird die Membran vorteilhaft befeuchtet.

- 60 Auch für die Abtrennung des in der Brennstoffzelle durch die Zellenreaktion produzierten Wassers ist ein erhöhter Druck vorteilhaft (häufig sogar notwendig), um die für das Gesamtsystem notwendige Wassermenge abscheiden zu können.

Wird das im Zuge der Verdichtung erwärmte Oxidationsmittel anschließend in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt, so wird es zugleich vorteilhaft befeuchtet, ohne große Druckverluste hinnehmen zu müssen. Einer Austrocknung der Membran wird folglich weiter entgegengewirkt. Die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle bleibt erhalten. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird in der Brennstoffzelle produziertes Wasser dem oder den Quenchkühlern zugeführt. Eine externe Wasserzufuhr kann entsprechend eingespart werden.

Bei einem weiteren Beispiel für das anspruchsgemäße Verfahren wird die Brennstoffzelle mit einer Flüssigkeit ge-

kühlt, deren Siedetemperatur unterhalb der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle liegt. Die Flüssigkeit nimmt überschüssige Wärme der Brennstoffzelle auf, ohne sich dabei auf Temperaturen oberhalb der Betriebstemperatur zu erwärmen. Eine Überhitzung und ein damit verbundenes Austrocknen der Membran wird so verhindert.

Insbesondere wird mit einer siedenden Flüssigkeit gekühlt. Hierunter ist zu verstehen, daß die Flüssigkeit sich bereits beim Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur befindet. Statt sich in der Brennstoffzelle aufzuheizen, wird die siedende Flüssigkeit in einen Dampf überführt. Folglich entstehen in der Brennstoffzelle keine Temperaturgradienten aufgrund einer unterschiedlich temperierten (Kühl-)Flüssigkeit oder Kühlluft. Die Temperatur bleibt so im Vergleich zum eingangs genannten Stand der Technik über die gesamte Zelle konstant. Die Brennstoffzelle kann folglich gleichmäßig bei einer optimalen Betriebstemperatur betrieben werden.

Als geeignete Flüssigkeiten können alle Flüssigkeiten angesehen werden, die im vorgesehenen Temperaturbereich siedend können. Dies kann bei Umgebungsdruck (Normaldruck) aber auch im Über- oder Unterdruckbereich der Fall sein.

Beispielhaft seien folgende Flüssigkeiten nebst zugehörigen Betriebstemperaturen genannt:

Flüssigkeit	Siedetemperatur /°C	Druck/bar	mögl. Betrieb- temperatur der Zelle/°C
Wasser	70	0,31	80
Wasser	80	0,47	90
Wasser	90	0,70	100
Methanol	70	1,21	80
Methanol	80	1,78	90
Methanol	90	2,55	100
Ethanol	70	0,80	80
Ethanol	80	1,08	90
Ethanol	90	1,58	100

Gemische von Flüssigkeiten, die im entsprechenden Temperaturbereich siedend, können ebenfalls eingesetzt werden.

Die Quenchkühlung hat zur Folge, daß das Gas optimal befeuchtet werden kann. Die zur Verdampfung benötigte Wärme wird dem heißen, trockenen Gas entnommen. Das Gas wird dadurch gekühlt und gleichzeitig durch das verdampfte Wasser befeuchtet. Wenn die Temperatur des befeuchteten Gases so weit abgesenkt ist, daß eben kein zusätzliches Wasser mehr verdampft werden kann, so liegt eine optimale Befeuchtung des Gases vor.

Die Gastemperatur des befeuchteten Gases ist dann gleich einer Wassertemperatur, der ein Wasserdampfdruck zugeordnet ist, die dem Wasserdampfpartialdruck des befeuchteten Gases bei dieser Temperatur entspricht. Ein überschüssiger, kleiner Wasseranteil senkt die Temperatur des Gasgemisches nur geringfügig.

Bei dem vorgesehenen Arbeitsdruck (von z. B. 1,7 bar) auf der Anodenseite der Zelle und ausgehend von 300°C heißem Wasserstoff hinter der Reinigungsstufe, führt diese Form der Befeuchtung zu einer Temperatur, die in der Nähe der Arbeitstemperatur der Zelle liegt, bzw. geringfügig darunter.

Gastemperatur und Befeuchtungsgrad (relative Feuchte = 100%) sind dann derart, daß weder eine Kondensation durch die vorgesehene Kühlung und damit eine Transportbehinderung in der porösen Katalysatorschicht, noch eine Austrocknung der Membran geschehen kann.

Auf der Kathodenseite (betrieben bei erhöhtem Druck von z. B. 2 bar) wird die durch die Verdichtung auf ca. 100°C erwärmte Luft bei gleichzeitiger Befeuchtung von relativ 100% auf eine Temperatur im Bereich von 50°C gekühlt.

Dadurch kann das an der Kathode bei der Reaktion erzeugte Wasser unter Erwärmung durch Zellenabwärme aufgenommen werden. Wasser in flüssiger Form liegt auf diese Weise nur unmittelbar auf der Membran, d. h. im Bereich der Kathodenreaktion, vor. Eine Transportbehinderung in der porösen Katalysatorschicht wird gering gehalten.

An der Kathode wird bei der Reaktion $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ ausschließlich Sauerstoff und Wasserstoff umgesetzt. Wird die zugeführte Luftmenge so gewählt, daß das Verhältnis von H_2 zu O_2 gleich $\frac{1}{2}$ ist, so ist die Luftzahl (Lambda) = 1. Allgemein ist die Luftzahl Lambda eine Stöchiometriezahl, die ein Maß für den Oxidationsmittelüberschuß an der Kathode darstellt. Lambda-Werte größer als "1" wirken sich positiv auf die ablaufende Kathodenreaktion aus. Die Stromausbeute erhöht sich zunächst mit größer werdenden Lambda-Werten.

Nachteilig steigt mit steigendem Lambda-Wert die zu verdichtende Luftmenge und damit die zu leistende Verdichtungsarbeit. Entsprechend verschlechtert sich der Wirkungsgrad der Vorrichtung.

Nachteilig haben große Lambda-Werte ferner zur Folge, daß sich die Abluftmenge erhöht, ohne daß gleichzeitig die Wassermenge im gleichen Verhältnis erhöht wird. Der Wasserdampfpartialdruck sinkt und damit die Kondensierbarkeit des Wassers. Es wird schließlich nicht mehr die für das Gesamtsystem notwendigen Wassermenge vom System produziert.

- 5 Lambda-Werte von 1,5 bis 2,5 haben sich für den Betrieb der Vorrichtung aus vorgenannten Gründen als vorteilhaft herausgestellt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Fig. 1 und 2 näher erläutert.

- Fig. 1 zeigt ein Fließbild einer anspruchsgemäßen Vorrichtung mit folgenden Bedeutungen: Dreiecke = Bilanzorte (BO) gemäß den Angaben aus den nachfolgenden Tabellen; P: Pumpe, E: Erhitzer, R1: Reformer, MF1: Membranfilter, K1: katalytischer Brenner/katalytische Konvertierung (z. B. bekannt aus der Dissertation "Erik Riedel, D82 RWTH Aachen, Deutschland" sowie aus "ISSN 0944-2952 Berichte des Forschungszentrums Jülich 3240"), B: Befeuchter/Quenchkühler, T: (Entspannungs-)Turbine, G: Gebläse/Verdichter, HE: Kühler/Kondensatabscheider.

BO Gas/n	1	2	3	4	5	6
CH ₃ OH	1080,5	-	1000	27,8	-	27,8
H ₂ O	<0,2	1300	1300	404,4	-	404,4
H ₂	-	-	-	2839,9	2417,2	422,6
CO	-	-	-	76,5	-	76,5
CO ₂	<0,2	<0,2	<0,2	895,6	-	895,6
O ₂	<0,2	<0,2	<0,2	-	-	-
N ₂	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	<0,2
Ar	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	<0,2
Σn	1081	1300	2300,1	4244,4	2417,2	1827,1
θ/ °C	25	25	250	250	300	300
p/bar	1,0	1,0	20,1	20,0	1,7	20,0

BO Gas/n	7	8	9	10	11	12
CH ₃ OH	-	-	-	-	-	108,3
H ₂ O	376,1	316,6	1121,3	3914,9	688,7	451,9
H ₂	2417,2	-	-	-	-	422,6
CO	-	-	-	-	-	76,5
CO ₂	-	5,2	5,2	5,2	5,2	896,4
O ₂	<0,2	3021,6	3021,6	1812,9	1812,9	453,3
N ₂	<0,2	11719,0	11719,0	11719,0	11718,9	1758,2
Ar	-	135,1	135,1	135,1	135,1	20,3
Σn	2793,4	15202,7	16002,3	17665,6	14610,7	4187,5
θ/ °C	63	25	53	80	45	53
p/bar	1,7	1,0	2,0	2,0	2,0	1,0

BO Gas/n	14	15
CH ₃ OH _(fl.)	35000	28484
CH ₃ OH _(dampf.)	-	6516
θ/ °C	67,9	67,9
p/bar	1,21	1,1

Die ersten zwei Tabellen verdeutlichen die Gasströme im System (BO = Bilanzorte gemäß Fig. 1 (Fließbild "PEFC-System")). Die dritte Tabelle verdeutlicht die Gasströme im Kühlkreislauf (BO = Bilanzorte gemäß Fließbild "PEFC-Sy-

stem", Kühlarbeit: 227,2 kJ/mol Methanol (Kraftstoff) an Bilanzort (BO) 3).

Fig. 2 zeigt einen Quenchkühler mit einem unter erhöhtem Druck betriebenen Behälter A, in den heißes, trockenes Gas B einströmt. Außerdem wird Wasser C unter erhöhtem Druck in den Behälter hineingeführt und mit einer Düse versprüht. Die dabei entstehenden Wassertröpfchen sind klein, so daß sie schnell verdampfen können.

Die zur Verdampfung benötigte Wärme wird dem heißen, trockenen Gas entnommen. Das Gas wird dadurch gekühlt und gleichzeitig durch das verdampfte Wasser befeuchtet. Wenn die Temperatur des abströmenden, befeuchteten und gekühlten Gas so weit abgesenkt ist, daß eben kein zusätzliches Wasser mehr verdampft werden kann, ist ein optimaler Befeuchtungsgrad des Gases erreicht. Das befeuchtete, gekühlte Gas entweicht durch den Auslaß D. Eine kleine Menge an überschüssigem Wasser senkt die Temperatur des Gasgemisches nur geringfügig und entweicht durch den Auslaß E.

Die in den Quenchkühler eingeleitete Wassermenge wird durch eine Dosiereinrichtung den Anforderungen bezüglich Menge, Temperatur und Druck des trockenen, heißen, zu kühlenden und zu befeuchtenden Gases angepaßt. Der Quenchkühler kann Mittel enthalten, die nicht verdampftes Wasser zurückhalten. Überschüssiges Wasser wird abgeleitet und kann nach einer Druckerhöhung mittels einer geeigneten Pumpe wieder in den Quenchkühler eingespeist werden.

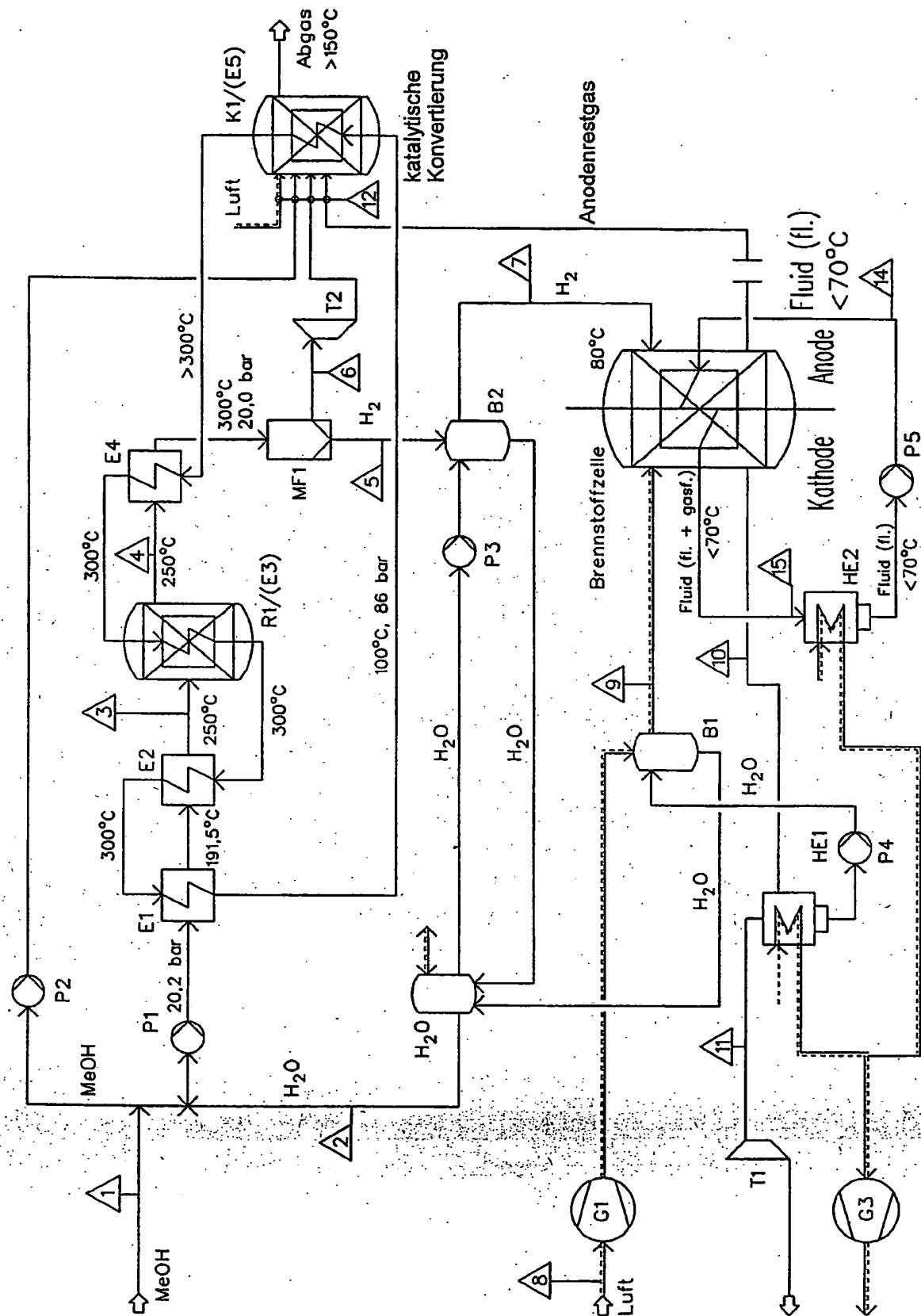
Patentansprüche

1. Verfahren zum Kühlen, indem eine Brennstoffzelle oder ein Betriebsmittel der Brennstoffzelle durch Überführen einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt wird.
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem ein Brennstoff reformiert, der reformierte Brennstoff in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt und der im Quenchkühler gekühlte Brennstoff der Brennstoffzelle zugeführt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Oxidationsmittel komprimiert, das komprimierte Oxidationsmittel in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt und das im Quenchkühler gekühlte Oxidationsmittel der Brennstoffzelle zugeführt wird.
4. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Brennstoffzelle entstehendes Wasser zumindest einem der Quenchkühler zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Flüssigkeit zur Kühlung durch die Brennstoffzelle geleitet wird, deren Siedetemperatur geringer als die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ist.
6. Brennstoffzelle mit einem Quenchkühler und einer Zuleitung vom Quenchkühler zur Brennstoffzelle, so daß Brennstoff oder Oxidationsmittel vom Quenchkühler über die Zuleitung zur Brennstoffzelle gelangen kann.
7. Brennstoffzelle nach vorhergehendem Vorrichtungsanspruch mit einem externen Reformierungsreaktor und einer Zuleitung vom Reaktor zum Quenchkühler, so daß Brennstoff vom Reaktor zum Quenchkühler gelangen kann.
8. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, mit einer Verbindung zwischen der Brennstoffzelle und einem Quenchkühler, mittels der in der Brennstoffzelle entstehendes Produktwasser dem Quenchkühler zugeleitet werden kann.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

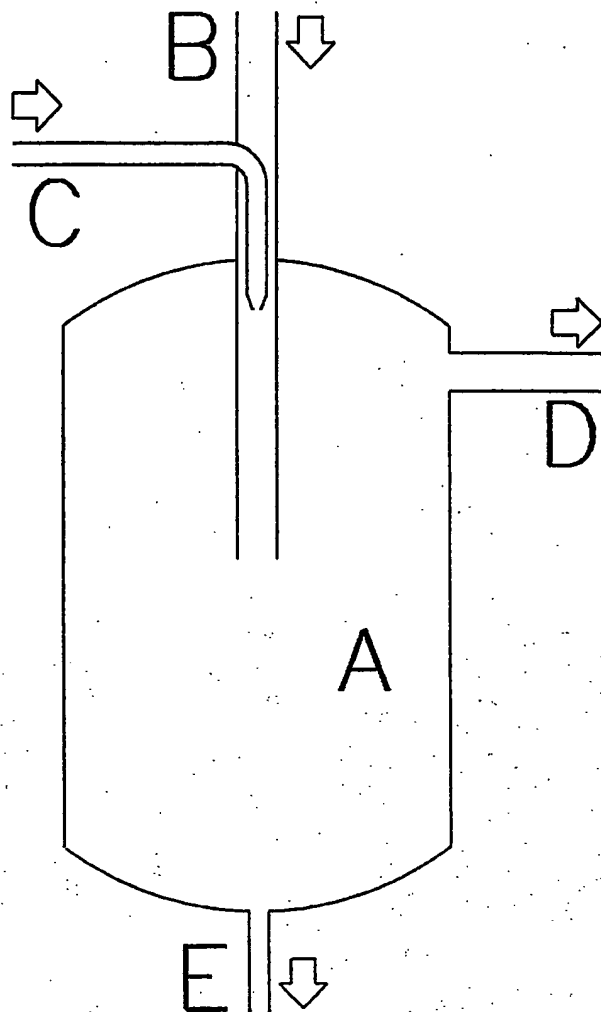
- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Figur 1

PEFC-System



Figur 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.